PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-136300
(43)Date of publication of application : 17.05.1994

(51)Int.Cl. C09D 5/24
C08L 63/00
C08L 77/06
C08L 79/08
C09D163/00

(21)Application number : 04-290017
(22)Date of filing : 28.10.1992

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(72)Inventor : DODO TAKASHI
TANABE YOSHIYUKI
NAKAHARA TAKESHI
MORINAGA TAKASHI

(54) CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION

(57)Abstract:
PURPOSE: To provide a conductive paste composition comprising an epoxy resin, conductive powder, a solvent and a polyamide silicon polymer produced from an aromatic polycarboxylic acid, a diaminosiloxane. etc., excellent in heat resistance and moisture resistance and giving coating films having low elasticity and high strength.
CONSTITUTION: The conductive paste composition comprises (A) 100 pts.wt. of a polyamide silicon polymer produced by polycondensing an aromatic dicarboxylic acid (e.g. terephthalic acid) or its reactive derivative with a diamine such as a diaminosiloxane as an essential component or a polyamideimide silicon polymer produced by polycondensing an aromatic tricarboxylic acid or its reactive derivative with a diamine such as diaminosiloxane as an essential component, (B) 1-100 pts.wt. of an epoxy resin, (C) 100-2000 pts.wt. of conductive powder (e.g. active alumina), and (D) 100-3500 pts.wt. of an organic solvent (e.g. diethylene glycol dimethyl ether) are compounded with each other to provide the conductive paste excellent in heat resistance and moisture resistance and giving coating films having low elasticity and high strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	24.12.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3367074
[Date of registration]	08.11.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（ＪＰ） (12)公開特許公報（Ａ） (11)特許出願公開番号

特開平6－136300

(43)公開日 平成６年(1994)５月17日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０９Ｄ	5/24	ＰＱＷ	7211－4Ｊ		
Ｃ０８Ｌ	63/00	ＮＪＺ	8830－4Ｊ		
	77/06	ＬＱＴ	9286－4Ｊ		
	79/08	ＬＲＣ	9285－4Ｊ		
Ｃ０９Ｄ	163/00	ＰＫＧ	8830 4Ｊ		

審査請求 未請求 請求項の数１(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4－290017

(22)出願日 平成４年(1992)10月28日

(71)出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号

(72)発明者 堂々 隆史
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(72)発明者 田辺 幾行
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(72)発明者 中原 武
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペースト組成物

(57)【要約】

【構成】 芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部、エポキシ樹脂１～１００重量部、導電性粉体１００～２０００重量部及び有機溶剤１００～３５００重量部を含有してなる導電性ペースト組成物。

【効果】 耐熱・耐湿性に優れ、低弾性で、塗膜強度のすぐれた皮膜を形成できる。

(19)日本国特許庁（ＪＰ） (12)公開特許公報（Ａ） (11)特許出願公開番号

特開平6－136300

(43)公開日 平成６年(1994)５月17日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	Ｆ Ｉ	技術表示箇所
Ｃ０９Ｄ	5/24	ＰＱＷ	7211－4Ｊ		
Ｃ０８Ｌ	63/00	ＮＪＺ	8830－4Ｊ		
	77/06	ＬＱＴ	9286－4Ｊ		
	79/08	ＬＲＣ	9285－4Ｊ		
Ｃ０９Ｄ	163/00	ＰＫＧ	8830 4Ｊ		

審査請求 未請求 請求項の数１(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4－290017

(22)出願日 平成４年(1992)10月28日

(71)出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号

(72)発明者 堂々 隆史
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(72)発明者 田辺 幾行
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(72)発明者 中原 武
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペースト組成物

(57)【要約】

【構成】 芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部、エポキシ樹脂１～１００重量部、導電性粉体１００～２０００重量部及び有機溶剤１００～３５００重量部を含有してなる導電性ペースト組成物。

【効果】 耐熱・耐湿性に優れ、低弾性で、塗膜強度のすぐれた皮膜を形成できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部、エポキシ樹脂1～100重量部、導電性粉体100～2000重量部及び有機溶剤100～3500重量部を含有してなる導電性ペースト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱・耐湿性に優れ、低弾性で、塗膜強度のすぐれた皮膜を形成する導電性ペースト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】電子部品の分野に於いては、金属をはじめとする導電性物質を樹脂に練り混みペースト状とし、これを電気回路や電極の形成に利用することが一般に行われている。銀はその中でも最も代表的な導電性物質であるが、高湿度条件下に於いて電圧を負荷した状態に於いては非常にイオン化しやすく、マイグレーションと称する銀の移行現象がしばしば観察される。マイグレーションが発生すると電極間での短絡が起こり、耐湿信頼性低下の原因となる。

【0003】上記の問題点を解決するために銀系の導電性ペーストに種々の金属酸化物を添加した導電性ペーストが提案されている（例えば特開昭55－149356号公報、特開昭53－35739号公報、特開昭54－146450号公報参照）。これらの導電性ペースト組成物には樹脂バインダーとしてフェノール系、エポキシ系、アクリル系のものが用いられている。これらの樹脂バインダーはいずれも耐熱性的に不十分で、高温高湿度下での信頼性に劣るという欠点があった。

2

＊【0004】そこで、最近、高耐熱熱可塑性樹脂を用いた導電性ペースト組成物が提案されている（例えば特開平2－245070号公報、特開平2－245071号公報、特開平3－35066号公報参照）。しかし、このものは、基材との密着性が低く、その結果塗膜強度が低下するという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した問題点を解決するものであり、基材との密着性がよく、かつ、皮膜強度の強い塗膜を得られる高耐熱性導電性ペーストを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】本発明における導電性ペースト組成物は、芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするとジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部、エポキシ樹脂1～100重量部、導電性粉体100～2000重量部及び有機溶剤100～3500重量部を含有してなるものである。

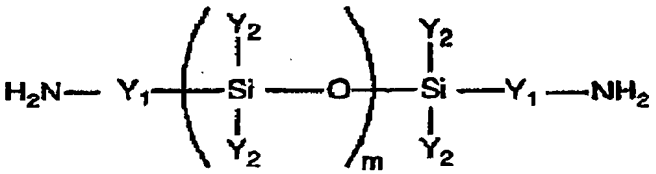
【0007】次に、本発明における導電性ペースト組成物について詳しく説明する。まず、前記ポリアミドシリコン重合体およびポリアミドイミドシリコン重合体について説明する。

【0008】これらの重合体は、芳香族ジカルボン酸若しくは芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合反応させて得られるものである。

【0009】ジアミンの必須成分である（a）ジアミノシロキサンとして、化1〔一般式（I）〕

【化1】

＊



(I)

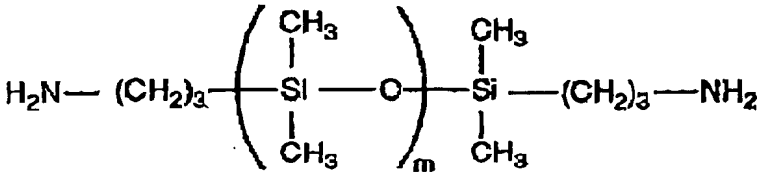
（式中、Y_1は二価の炭化水素基であり、Y_2は一価の炭化水素基を表し、2個のY_1は同一でも異なっていてもよく、複数個のY_2は互いに同一でも異なっていてもよく、mは1以上の整数である）で表される化合物を使用することが好ましい。一般式（I）中、Y_1は、好ましくは炭素原子数1～5のアルキレン基、フェニレン基又はアルキル置換フェニレン基であり、Y_2は、好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、フェニル基又はアルキル置換フェニル基である。一般式（I）中、mは100以下が好ましい。mが大きすぎると、得られる重合体中のアミド結合及びイミド結合の比率が低下し、耐熱性が低下しやすくなる。

【0010】一般式（I）で表される化合物において、mが6以上のものを使用すると、得られるポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体が低弾性率を示すようになり、mが16以上のものを使用すると、該重合体が低弾性率を示すと共に耐熱性の向上を示す。

【0011】一般式（I）で表されるジアミノシロキサンとしては、例えば、下記化2〔一般式（1）〕、化3

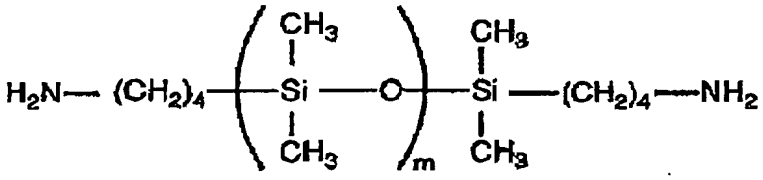
〔一般式（２）〕、化４〔一般式（３）〕、化５〔一般式（４）〕、化６〔一般式（５）〕等の化合物がある。＊

＊【化２】



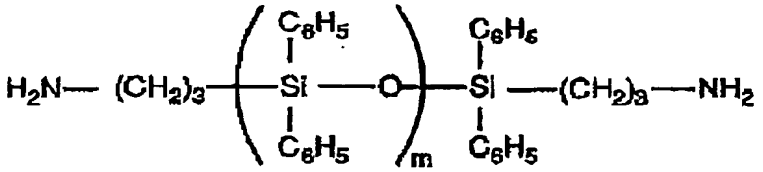
(1)

【化３】



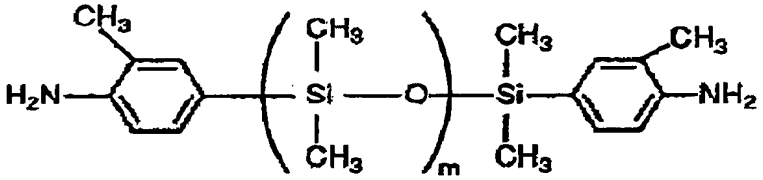
(2)

【化４】



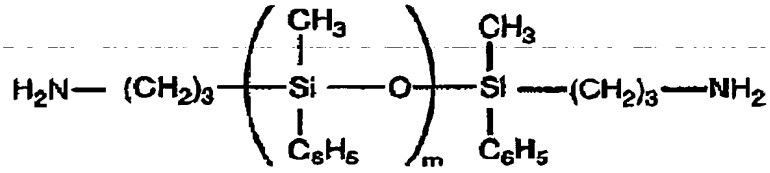
(3)

【化５】



(4)

【化６】



(5)

上記の各式において、mは１～１００の範囲の数である。

【００１２】ジアミノシロキサンのうち、上記一般式（１）中、mが１のもの、平均１０のもの、平均２０のもの、平均３８のもの及び平均５０のものは、各々、ＬＰ－７１００、Ｘ－２２－１６１ＡＳ、Ｘ－２２－１６１Ａ、Ｘ－２２－１６１Ｂ及びＸ－２２－１６１Ｃ（いずれも信越化学工業（株）商品名）として市販されている。これらのジアミノシロキサンを１種又は２種以上用いることができる。

【００１３】（ａ）ジアミノシロキサンは、例えば、米国特許第３，１８５，７１９号明細書に示される方法によって合成できる。

【００１４】ジアミノシロキサンは、分子量の低下及び耐熱性の低下を効果的に防ぐことができ、また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル化合物及びシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン等の脂環式ケトン化合物などの汎用低沸点有機溶剤への溶解性が良好である観点からジアミンの総量に対して０．１～４０モル%使用されるのが好ましい。

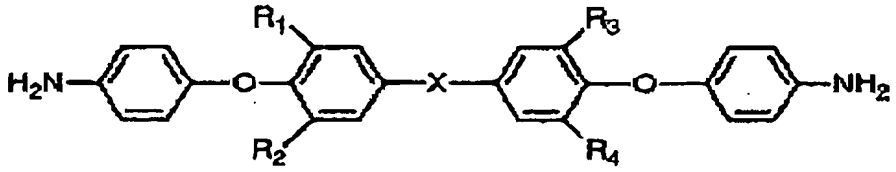
【００１５】接着性、耐熱性、透明性、生成化合物の分子量の観点から（ａ）ジアミノシロキサンは、ジアミンの総量に対して０．２～１５モル%使用されのがより好ましい。

【００１６】本発明におけるジアミンで、前記の（ａ）ジアミノシロキサンと併用しうるジアミンは、特に制限

5 6

はないが、次の（b）化7〔一般式（II）〕又は化9〔一般式（III）〕で表される芳香族ジアミンが好ま＊＊しい。

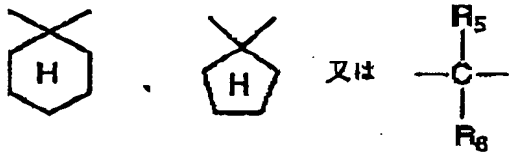
【化7】



(II)

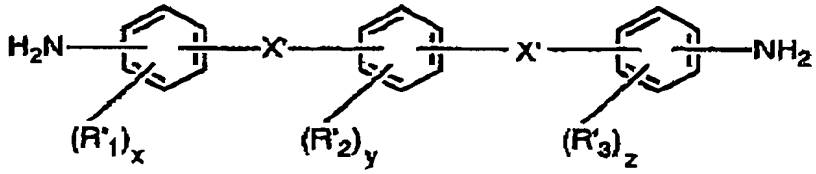
一般式（II）中、R_1、R_2、R_3及びR_4はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、Xは化学結合または、－O－、－S－、－C（＝O）－、－SO_2－、－S（＝O）－もしくは化8中（a）式の基、（b）式の基、（c）式の基を表し、（c）式においてR_5及びR_6はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基又はフェニル基を表す。

※【化8】



(a) (b) (c)

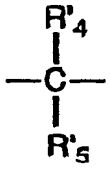
※【化9】



(III)

ただし、一般式（III）中、X′は－O－又は化10の基を表し、化10においてR′$_4$及びR′$_5$はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基又はフェニル基を示し、R′$_1$、R′$_2$及びR′$_3$はそれぞれ独立して低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンを示し、x、y及びzはそれぞれ置換基数を示し、0～4の整数であり、2個のX′は同一でも異なっていてもよく、R′$_1$、R′$_2$及びR′$_3$がそれぞれ複数個結合しているときは、各々において、同一でも異なっていてもよい。

【化10】



【0017】一般式（I）で表されるジアミノシロキサンでmが16以上のものを使用する場合、（b）一般式（II）又は一般式（III）で表される芳香族ジアミンを併用すると、反応の進行が容易になるので有利である。一般式（I）で表されるジアミノシロキサンで、mが6以上のものを使用する場合、（b）一般式（II）又は一般式（III）で表される芳香族ジアミンを併用すると、一般に相反する特性である低弾性率と高耐熱性という特性を同時に向上させることができるので有利である。

【0018】前記一般式（II）で表されるエーテル結合を有する芳香族ジアミンとしては、例えば、2，2－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2，2－ビス〔3－メチル－4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2，2－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕ブタン、2，2－ビス〔3－メチル－4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕ブタン、2，2－ビス〔3，5－ジメチル－4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕ブタン、2，2－ビス〔3，5－ジブロモ－4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕ブタン、1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロ－2，2－ビス〔3－メチル－4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、1，1－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕シクロヘキサン、1，1－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕シクロペンタン、ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔4－（3－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、4，4′－カルボニルビス（p－フェニレンオキシ）ジアニリン、4，4′－ビス（4－アミノフェノキシ）ビフェニル等がある。これらのうちでは、2，2－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンが特に好ましい。

【0019】一般式（III）で表される芳香族ジアミンとしては、例えば、1，3－ビス（3－アミノフェノキシ）ベンゼン、1，3－ビス（4－アミノフェノキシ）ベンゼン、1，4－ビス（4－アミノフェノキシ）ベンゼン、4，4′－〔1，3－フェニレンビス（1－メチルエチリデン）〕ビスアニリン、4，4′－〔1，

4－フェニレンビス（1－メチルエチリデン）］ビスアニリン、3，3′－［1，3－フェニレンビス（1－メチルエチリデン）］ビスアニリン等がある。

【0020】（c）上記（a）及び（b）以外の芳香族ジアミンとしては、例えば、4，4′－ジアミノジフェニルエーテル、4，4′－ジアミノジフェニルメタン、4，4′－ジアミノ－3，3′，5，5′－テトラメチルジフェニルエーテル、4，4′－ジアミノ－3，3′，5，5′－テトラメチルジフェニルメタン、4，4′－ジアミノ－3，3′，5，5′－テトラエチルジフェニルエーテル、2，2－［4，4′－ジアミノ－3，3′，5，5′－テトラメチルジフェニル］プロパン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3，3′－ジアミノジフェニルスルホン等があり、これを併用することもできる。

【0021】（d）上記（a）、（b）及び（c）以外のジアミンとしては、例えば、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、p－キシリレンジアミン、m－キシリレンジアミン、3－メチルヘプタメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンがあり、これを併用することもできる。

【0022】前記（b）及び（c）の芳香族ジアミンは、耐熱性向上のために、併用することが好ましく、ジアミンの総量に対して（b）及び（c）の総量が0．1～99．9モル%となるように使用するのが好ましい。

【0023】次に、ジアミンの好ましい組成の配合について、例を示す。

（1）（a）のジアミノシロキサン 0．1～100モル%及び（b）、（c）又は（d）のジアミン 99．9～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

（2）（a）のジアミノシロキサン 0．1～99．9モル%（b）又は（c）の芳香族ジアミン 0．1～99．9モル%及び（d）のジアミン 99．8～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

（3）（a）のジアミノシロキサン 0．1～40モル%（b）又は（c）の芳香族ジアミン 99．9～60モル%及び（d）のジアミン 39．9～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

（4）（a）のジアミノシロキサン 0．2～15モル%（b）又は（c）の芳香族ジアミン 99．8～85モル%及び（d）のジアミン 14．8～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

（5）（a）のジアミノシロキサン 0．1～40モル%（b）の芳香族ジアミン 99．9～60モル%（c）の芳香族ジアミン 39．9～0モル%及び（d）のジアミン 39．9～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

【0024】本発明における芳香族ジカルボン酸は、芳香核に2個のカルボキシル基が結合されているものであり、芳香族トリカルボン酸は、芳香核に3個のカルボキシル基が結合され、かつ、3個のカルボキシル基のうち2個は隣接炭素原子に結合しているものである。もちろん、この芳香環はヘテロ原子が導入されたものでもよく、また芳香環同士がアルキレン基、酸素、カルボニル基などと結合されていてもよい。さらに、芳香環に例えば、アルコキシ基、アリルオキシ基、アルキルアミノ基、ハロゲンなどの縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよい。

【0025】芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸－4，4′、ジフェニルスルホンジカルボン酸－4，4′、ジフェニルジカルボン酸－4，4′及びナフタレンジカルボン酸－1，5－等を挙げることができるが、テレフタル酸及びイソフタル酸が入手容易で廉価であるから好ましい。特に、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物の使用は、生成する重合体の溶解性の点から望ましい。なお、本発明における芳香族ジカルボン酸の反応性誘導体とは、前記芳香族ジカルボン酸のジハライド、例えば、ジクロライドあるいはジブロマイド、ジエステル等を意味する。

【0026】また、芳香族トリカルボン酸としては、トリメリット酸、3，3，4′－ベンゾフェノントリカルボン酸、2，3，4′－ジフェニルトリカルボン酸、2，3，6－ピリジントリカルボン酸、3，4，4′－ベンズアニリドトリカルボン酸、1，4，5－ナフタリントリカルボン酸、2′－メトキシ－3，4，4′－ジフェニルエーテルトリカルボン酸、2′－クロロベンズアニリド－3，4，4′－トリカルボン酸などを挙げることができる。また、上記芳香族トリカルボン酸の反応性誘導体とは、前記芳香族ジカルボン酸の酸無水物、ハライド、エステル、アミド、アンモニウム塩等を意味する。これらの例としては、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライド、1，4－ジカルボキシ－3－N，N－ジメチルカルバモイルベンゼン、1，4－ジカルボメトキシ－3－カルボキシベンゼン、1，4－ジカルボキシ－3－カルボフェノキシベンゼン、2，6－ジカルボキシ－3－カルボメトキシピリジン、1，6－ジカルボキシ－5－カルバモイルナフタリン、上記芳香族トリカルボン酸類とアンモニア、ジメチルアミン、トリエチルアミン等からなるアンモニウム塩などが挙げられる。これらのうち、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライドが入手容易で廉価であるから好ましい。

【0027】本発明おいて、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性誘導体は、ジアミンの総量100モル%に対して総量で80～120モル%使用するのが好ましく、特に95～105モル%使用するのが好ましい。ジアミンの総量に対してこれらを総

量で等モル使用したときに最も高分子量のものが得られる。ジアミンに対して芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性誘導体が多すぎても少なすぎても、分子量が低下して機械的強度、耐熱性等が低下する傾向がある。

【００２８】本発明におけるエポキシ樹脂としては、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する化合物が使用され、例えば、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル、ノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、多価アルコールポリグリシジルエーテル、ポリカルボン酸のポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミン、脂肪族環状エポキシ化合物がある。

【００２９】これらのエポキシ樹脂は、ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部に対して１～１００重量部の割合で使用される。エポキシ樹脂が少なすぎると基材との密着性が劣り、多すぎると加熱硬化時の応力が増大し、塗膜表面のクラックの原因となり、また、熱衝撃の緩和性が低下しやすくなる。

【００３０】上記のような芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性誘導体とジアミンとを重縮合反応させて得られるポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体は、ジメチルホルムアミド０．２重量％溶液における３０℃での還元粘度が０．２～２．０ｄｌ／ｇであるのが好ましい。この還元粘度が小さすぎると、耐熱性、機械的強度が低下し、大きすぎると、溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

【００３１】本発明において用いられる導電性粉体は、銀、銅、ニッケル等の高導電性を有する金属が使用可能であるが、特に銀粉が好ましい。また、導電性粉体を構成する金属のマイグレーション、特に銀のマイグレーションを防止するためイオン吸着能を有する金属酸化物を併用することが好ましい。このようなものとしては、例えば活性アルミナ、アルミナ、酸化ジルコニウム、合成ゼオライト、五酸化バナジウム、酸化第一銅、酸化第二銅等が用いられる。

【００３２】これらの導電性粉体は、ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部に対して１００～２０００重量部の割合で配合され、７００～１８００重量部の範囲で配合されるのが好ましい。導電性粉体の配合量が１００重量部未満であると、導電性が著しく低下し、２０００重量部を越えると、塗膜の機械強度が低下し、塗膜としての機能性が劣る。

【００３３】また、イオン吸着能を示す金属酸化物は、導電性粉体に対して５～７０重量％使用することが好ましく、３０～６０重量％の範囲がより好ましい。イオン吸着能を示す金属酸化物の配合量が５重量％未満だと、銀イオンを吸着する能力が著しく劣り、７０重量％を越すと導電性が低下する。これらの金属酸化物は単独あるいは２種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【００３４】本発明における有機溶剤としては、例えば、アセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、グリコールカーボネート等の極性溶剤、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン、１，２　ジメトキシエタン等のエーテル系溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート等のエチレン系グリコールエーテル化合物、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレン系グリコールエーテル化合物、２－シクロヘキサノン、４－メチル－２－シクロヘキサノン等の脂環式ケトン化合物等が挙げられ、これらは単独でまたは２種以上組み合わせて使用される。

【００３５】上記有機溶剤は、ポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部に対して１００～３５００重量部の範囲で用いられ、好ましくは２００～１５００重量部で用いられる。

【００３６】上記有機溶剤の使用量が１００重量部未満では固形分の比率が高いため塗布性が低下し、塗膜面の厚みを一定に保つことが困難になり、３５００重量部を越えると、樹脂粘度が著しく低下し導電性粉体が沈降し易くなるため、ペーストとした場合に塗膜形成能が著しく劣る。

【００３７】本発明の導電性ペースト組成物は、例えば（Ａ）芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合して得られるポリアミドシリコン重合体、または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部を、有機溶剤１００～３５００重量部に溶解させてなる重合体ワニスに（Ｂ）エポキシ樹脂１～１００重量部、（Ｃ）導電性粉体１００～２０００重量部及び必要に応じて金属酸化物を添加し、らいかい機、３本ロール、ボールミル等で混合混練する方法などにより、上記重合体ワニスに導電性粉体を分散させることにより製造することが特に好ましい。

【００３８】本発明における導電性ペースト組成物には、エポキシ樹脂用の硬化剤、硬化促進剤を配合してもよい。硬化剤としては、例えば、ポリカルボン酸無水物、ポリアミン、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂又はその塩、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）やイミダゾール等の三級アミン又はその塩、ジシアンジアミド、ヒドラジド化合物がある。硬化促進剤としては、例えば、フェノール化合物、三級アミン、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、金属アルコキシ

ド、有機酸金属塩、ルイス酸がある。

【００３９】前記硬化剤は、エポキシ樹脂１００重量部に対して１～１００重量部使用することが好ましく、前記硬化促進剤は、エポキシ樹脂１００重量部に対して０．０１～５重量部使用することが好ましい。

【００４０】また、本発明における導電性ペースト組成物には、カップリング剤が含有されていてもよく、上記の製造法において、混合混練に際し、添加して使用してもよい。カップリング剤としては、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤が使用でき、上記ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体１００重量部に対して３０重量部以下の配合量で添加される。

【００４１】本発明における導電性ペースト組成物は、耐熱性熱可塑性樹脂であるポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体を含む。ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合*体は、溶剤可溶性であるため塗布後、加熱乾燥することにより硬化反応を伴うことなく、容易に塗膜を形成する。このため、硬化収縮に伴う内部応力による変形等を生じないため、半導体表面に塗膜を生成する材料として好適である。本発明における導電性ペースト組成物は、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を含むことにより、基材との密着性を向上させることができる。

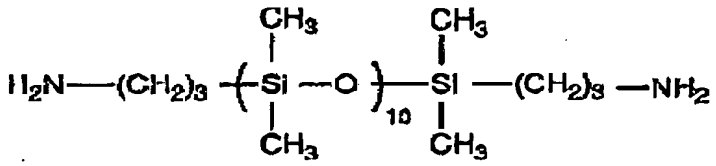
【００４２】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【００４３】合成例１

温度計、撹拌機、窒素導入管及び冷却管を装着した四つロフラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン６５．６ｇ（１６０ミリモル）と化１１

【化１１】

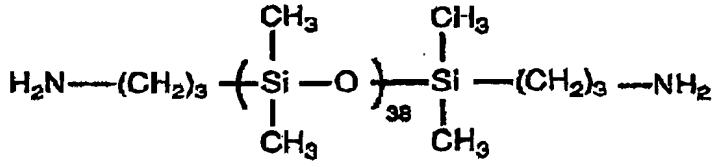


のジアミノシロキサン３６ｇ（４０ミリモル）を入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテル３３５ｇに溶解した。この溶液を－１０℃に冷却し、この温度でイソフタル酸ジクロライド４０．６ｇ（２００ミリモル）を、温度が－５℃を超えないように添加した。その後、プロピレンオキシド２３．２ｇを添加し、ジエチレングリコールジメチルエーテル９６ｇを追加し、室温で３時間撹拌を続けた。反応液をメタノール中に投入して重合体を単離した。これを乾燥した後、再びジメチルホルムアミ※ド に溶解し、これをメタノール中に投入してポリアミドシリコン重合体を精製した。

【００４４】合成例２

温度計、撹拌機、窒素導入管及び冷却管を装着した四つロフラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン１７４．３ｇ（４２５ミリモル）と化１２

【化１２】



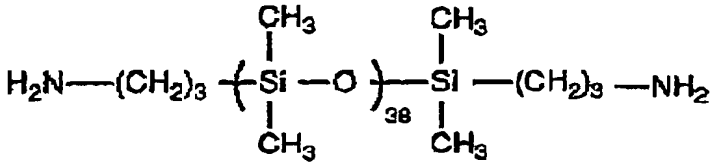
のジアミノシロキサン２２５ｇ（７５ミリモル）（モル比で８５モル％／１５モル％）を入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテル１１７７ｇに溶解した。この溶液を－１０℃に冷却し、この温度でイソフタル酸ジクロライド１０１．５ｇ（５００ミリモル）を温度が－５℃を超えないように添加した。添加後、プロピレンオキシド８７ｇを添加し、室温で３時間撹拌を続け、反応液の粘度が上昇し、液が透明になったところで、ジエチレングリコールジメチルエーテル８４１ｇを追加し、さらに１時間撹拌を続けた後、得られた反応液をｎ－ヘキサン／メタノール＝１／１（重量比）の大量の混合溶剤中に★投入して、重合体を単離させた。これを乾燥した後、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノール中に投入してポリアミドシリコン重合体を精製し、減圧乾燥した。

【００４５】合成例３

温度計、撹拌機、窒素導入管及び冷却管を装着した四つロフラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン１７４．３ｇ（４２５ミリモル）と化１３

【化１３】

13 14



のジアミノシロキサン２２５ｇ（７５ミリモル）を入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテル１１７７ｇに溶解した。この溶液を－１０℃に冷却し、この温度でトリメリット酸無水物モノクロライド１０５．３ｇ（５００ミリモル）を、温度が－５℃を超えないように添加した。添加後、プロピレンオキシド８７ｇを添加し、室温で３時間撹拌を続け、反応液の粘度が上昇し、液が透明になったところで、ジエチレングリコールジメチルエーテル８４１ｇを追加し、さらに１時間撹拌を続けた後、無水酢酸１２８ｇ及びピリジン６４ｇを加え、６０℃で１昼夜撹拌を続けた。得られた反応液をｎ－ヘキサン／メタノール＝１／１（重量比）の大量の混合溶剤中に投入して、重合体を単離させた。これを乾燥した後、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノール中に投入してポリアミドイミドシリコン重合体を精製し、減圧乾燥した。

【００４６】合成例４

合成例１のジアミノシロキサンを除き、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを１００モル％とした以外は、合成例１に準じてポリアミド重合体を製造した。

【００４７】実施例１～３

合成例１で得たポリアミドシリコン重合体１００重量部をジエチレングリコールジメチルエーテル６８０重量部に溶解させワニス化し、これにエポキシ樹脂（エポコート８２８、油化シェルエポキシ化学株式会社商品名）９５重量部と硬化剤（キュアゾール２ＭＺ－ＡＺＩＮＥ、四国化成工業株式会社商品名）５重量部との混合物（以下、エポキシ樹脂混合物という）を表１に示す配合量で加えた。さらに、フレーク状銀粉（徳力化学社製「ＴＣＧ１１」）を５４０重量部加え、更に平均粒径２μｍの酸化第一銅（三井金属鉱業社製）を３６０重量部加え、３本ロールで混練して導電性ペースト組成物を調製した。得られた導電性ペースト組成物を脱泡した後、ガラス板上に薄く延ばし、１８０℃で１時間乾燥させて硬化物を得た。得られた硬化物について、体積抵抗率の測定を行った。上記導電性ペースト組成物をテフロン板上に薄く延ばし、上記と同じ乾燥条件で乾燥させ、フィルム状の＊硬化物を得た。得られた硬化物を一定の大きさに切断し、フィルム強度を測定した。さらに、上記導電性ペースト組成物を脱泡した後、５０ｍｌのシリンジに詰め、導電性カーボンペーストを表面に塗布しガラス板（以下カーボンガラスという）、セラミック板、金及びアルミ板上に、直径５ｍｍ，厚さ３０～１００μｍになるようにペーストを滴下し、塗布した。これを上記と同じ乾燥条件で乾燥させ、硬化物とした。この硬化物に接着剤を用いて治具を取り付け、引っ張り試験気を用いて密着強度を測定した。これらの測定により得られた特性評価結果を結果を表２に示した。

【００４８】実施例４

合成例２で得たポリアミドシリコン重合体を用いた以外は実施例１に準じてペーストを作製した。特性評価結果を表２に示す。

【００４９】実施例５

合成例３で得たポリアミドイミドシリコン重合体を用いた以外は実施例１に準じてペーストを作製した。特性評価結果を表２に示す。

【００５０】比較例１

エポキシ樹脂混合物を添加しないこと以外は、実施例１と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表２に示す。

【００５１】比較例２

エポキシ樹脂混合物の使用量を１５０重量部としたこと以外は、実施例１と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表２に示す。

【００５２】比較例３

エポキシ樹脂混合物の使用量を１００重量部としたこと以外は、実施例３と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表２に示す。

比較例４

合成例４で得たポリアミドイミドシリコン重合体を用い、エポキシ樹脂混合物を添加しないこと以外は実施例３に準じてペーストを作製した。特性評価結果を表２に示す。

【００５３】

【表１】

表１ 配合 （単位：重量部）

	実施例１	実施例２	実施例３
（１）合成例１で合成したポリ	１００	１００	１００

アミドシリコン重合体			
（2）エポキシ樹脂混合物	10	40	80
（3）導電性粉体	900	900	900
（4）有機溶剤	680	680	680

【0054】

【表2】

表2 特性評価結果

	体積抵抗率 (Ω・cm) ×10⁻⁶	動的弾性率 (Kgf/mm²)	密着強度 (Kgf/cm²) カーボンガラス	セラミック板	金	アルミ板
実施例1	4	290	21.9	32.2	15.6	18.0
実施例2	6	430	30.3	40<	28.9	30.0
実施例3	9	680	40<	40<	40<	40<
実施例4	2	230	18.2	27.9	19.3	20.3
実施例5	4	280	25.7	35.2	18.8	12.2
比較例1	2	190	15.3	22.5	2.3	1.2
比較例2	10	970	40<	40<	40<	40<
比較例3	3	1130	40<	40<	40<	40<
比較例4	2	820	26.0	27.0	3.5	5.6

【0055】

【発明の効果】請求項1における導電性ペースト組成物＊は、基材との密着性に優れ、その硬化物は高い耐熱・耐湿性を示し、低弾性であり、熱応力緩和に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 森永 衛
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内